

**DE3503458**

**Publication Title:**

**Method for producing improved water-absorbent resins**

**Abstract:**

A method for easily, inexpensively and efficiently producing an improved water-absorbent resin having a high water absorbency and a high water absorption rate and capable of forming a gel having a high gel strength and nonstickiness, in which water-absorbent resin particles which contain water and a crosslinking agent and are in the semi-swollen state are agitated at an elevated temperature in the presence of an inert inorganic powder to conduct the crosslinking of the resin, while removing water, the water-absorbent resin containing a monomer units having a carboxyl group in the form of free acid or a metal salt.

---

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3503458 A1

⑯ Aktenzeichen: P 35 03 458.0  
⑯ Anmeldetag: 1. 2. 85  
⑯ Offenlegungstag: 8. 8. 85

⑯ Int. Cl. 4:  
**C 08 J 3/24**

C 08 F 265/02  
C 08 F 251/00  
C 08 L 33/02  
C 08 L 51/02  
C 08 K 3/22  
C 08 K 3/36  
B 01 J 20/26  
C 09 K 17/00  
A 01 G 25/00

glyentum

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

04.02.84 JP 19064/84

⑯ Anmelder:

Arakawa Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑯ Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑯ Erfinder:

Makita, Muneharu, Takatsuki, Osaka, JP; Tanioku,  
Shozo, Nara, JP

⑯ Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser absorbierender Harze

Verfahren zur leichten, wirtschaftlichen und wirksamen Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes mit einem hohen Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate, das ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Geifestigkeit bilden kann, bei dem Wasser absorbierende Harzteilchen, die Wasser und ein Vernetzungsmittel enthalten und im halbgequollenen Zustand vorliegen, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines inartigen anorganischen Pulvers gerührt werden, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser entfernt wird, wobei das Wasser absorbierende Harz Monomereinheiten mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Metallsalzes enthält.

01.02.00

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasserabsorbierenden Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wasser absorbierendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbaukomponente desselben enthält.
- 10  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge 5 bis 65 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt.
- 15  
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen Material in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes vorliegt.
- 20  
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Harz ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäurepolymeren, einem vernetzten Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymeren, einem vernetzten Acryl- oder
- 25
- 30
- 35

- 1 Methacrylsäure-Acrylamid-sulfonierte Acrylamid-Terpolymeren und ihren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen Material ein feinteiliges Metalloxid ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen Material ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus feinteiligem Siliciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel eine polyfunktionelle Verbindung ist, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe reagieren kann.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einer Diglycidylätherverbindung, einem polyvalenten Metallsalz und einer Halogenepoxyverbindung.

25

-----

30

35

01-02-05

3

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser  
absorbierender Harze

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ver-  
15 besserter Wasser absorbierender Harze.

Wasser absorbierende Harze werden für die Herstellung von  
Damenbinden, Tampons, Windeln, Wegwerf-Staubtüchern und  
anderen Hygieneartikeln sowie als Wasser zurückhaltende  
20 Agentien auf den Gebieten der Landwirtschaft und des Garten-  
baus verwendet. Sie werden auch zum Zwecke der Koagula-  
tion von Schlamm, zur Verhinderung der Kondensation von  
Tau auf Baumaterialien, zur Dehydratation von Öl und dgl.  
verwendet.

25

Zu bekannten Wasser absorbierenden Harzen dieses Typs ge-  
hören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise ver-  
netztes Polyethylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-  
Pfropfcopolymeren, teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze,  
30 Vinylalkohol-Acrylsäuresalz-Copolymere und dgl. Jedes die-  
ser Harze weist jedoch bestimmte Nachteile auf, beispiels-  
weise ein unbefriedigendes Absorptionsvermögen, eine ge-  
ringe Gelfestigkeit trotz eines hohen Absorptionsvermögens  
(falls ein solches erreicht wird), die Bildung eines kleb-  
35 rigen Gels durch Wasserabsorption oder eine niedrige Was-  
serabsorptionsrate.

- 1 Es ist bekannt, daß die Wasserabsorptionsrate erhöht werden kann durch Erhöhung der Vernetzungsdichte eines Wasser absorbierenden Harzes, wodurch gleichzeitig sein Wasserabsorptionsvermögen herabgesetzt wird. Dieses Verfahren ist
- 5 jedoch unerwünscht, da dabei das Absorptionsvermögen, das die wichtigste Eigenschaft des Wasser absorbierenden Harzes ist, verringert wird, weil die Vernetzungsdichte zu hoch wird.
- 10 Ein anderes bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Wasserabsorptionsrate eines Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man das Wasser absorbierende Harz mit Wasser mischt in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, wie z.B. eines niederen Monohydroxyalkohols, um das Wasser in dem Alkohol zu lösen oder zu dispergieren, wodurch das Wasser von dem Harz im wesentlichen gleichmäßig absorbiert wird, das Harz mit dem gleichmäßig darin absorbierten Harz vernetzt und dann trocknet. Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens wird
- 20 es als vom Standpunkt der Eigenschaften des Wasser absorbierenden Harzes aus betrachtet bevorzugt angesehen, die Vernetzung in einem Zustand durchzuführen, in dem eine große Menge Wasser von dem Harz absorbiert wird. In der Praxis ist jedoch die Menge des Wassers begrenzt und
- 25 außerdem kann eine Aggregation der Harzteilchen, die im gequollenen Zustand vorliegen, auftreten, selbst wenn die von dem Harz absorbierte Wassermenge gering ist, was leicht zu einer Klumpenbildung führt. Das Verfahren ist somit schlecht in der Handhabung bzw. praktischen Durchführung, so daß es für kommerzielle Zwecke weniger geeignet ist. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es daher erforderlich, die Wasser absorbierenden Harzteilchen durch Zugabe einer geringen Menge Wasser in Gegenwart einer großen Menge eines hydrophilen organischen Lösungsmittels in einen in Wasser aufgequollenen Zustand zu überführen, wodurch eine Aggregation der Harzteilchen verhindert wird, die sonst während der Vernet-

01.02.05

5

-3-

3503458

1 zung auftreten würde. Wenn dieses Verfahren in dieser Weise durchgeführt wird, treten andere Probleme auf, wie z.B. hohe Produktionskosten und eine geringe Produktivität.

5

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein modifiziertes Wasser absorbierendes Harz mit einem guten Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate zu schaffen, das durch Absorption von

10 Wasser ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Festigkeit bilden kann. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser absorbierenden Harzes anzugeben, das leicht und wirtschaftlich in guter Ausbeute bzw. gutem Wirkungsgrad durchgeführt werden kann.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

20 Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Ziele erfindungsgemäß erreicht werden können durch Verwendung eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material beim Vernetzen von Wasser absorbierenden Harzen, ohne daß es erforderlich ist, irgendwelche hydrophilen organischen Lösungsmittel zu verwenden, wie sie bei dem Stand der Technik bisher als wesentliche Komponenten verwendet worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Wasser absorbierendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung unter Rühren erhitzt, um dadurch die Vernetzung des Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxyl-

1 gruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als  
eine Aufbaukomponente desselben enthält.

Die Wasser absorbierenden Harze, die nach dem erfindungs-  
5 gemäßen Verfahren modifiziert werden können, unterliegen  
keinen speziellen Beschränkungen, so lange sie unter den  
Aufbaukomponenten aus einem Homopolymeren oder Copoly-  
meren eine Monomereinheit mit einer Carboxylgruppe in  
Form der freien Säure oder eines Salzes enthalten. Zu  
10 den erfindungsgemäß verwendeten Wasser absorbierenden  
Harzen gehören beispielsweise vernetzte Acryl- oder Meth-  
acrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder  
-Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder  
Methacrylsäure-Acrylamid-sulfonierte Acrylamid-Terpoly-  
15 mere und die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze davon,  
beispielsweise vernetzte Produkte von Acrylsäure (oder  
Salzen davon)-Homopolymer, Acrylsäure (oder Salzen davon)-  
Methacrylsäure (oder Salzen davon)-Copolymeren und Stärke-  
Acrylsäure (oder Salzen davon)-Pfropfcopolymeren; ver-  
20 netzte Polysaccharid-Alkylacrylat- oder -Methacrylat-  
Pfropfcopolymer-Hydrolysate, vernetzte Polysaccharid-  
Acrylnitril-Pfropfcopolymer-Hydrolysate und vernetzte  
Polysaccharid-Acrylamid-Copolymer-Hydrolysate, beispiels-  
weise vernetzte Produkte von hydrolysiertem Stärke-  
25 Ethylacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-  
Methylmethacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-  
Acrylnitril-Pfropfcopolymer und hydrolysiertem Stärke-  
Acrylamid-Pfropfcopolymer; vernetzte Alkylacrylat- oder  
-methacrylat-Vinylacetat-Copolymerhydrolysate, wie ver-  
30 netzte Produkte von hydrolysiertem Ethylmethacrylat-  
Vinylacetat-Copolymer und hydrolysiertem Methylacrylat-  
Vinylacetat-Copolymer; vernetzte Stärke-Acrylnitril-  
Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure-Pfropfcopolymer-  
Hydrolysate; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Vinylsulfon-  
35 säure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Natrium-  
carboxymethylcellulose und dgl. Diese können allein oder  
in Form einer Mischung derselben verwendet werden.

01.02.05

7  
-8-

3503458

- 1 Unter den obengenannten Wasser absorbierenden Harzen bevorzugt sind vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymeren,  
vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropf-  
copolymere, vernetzte Acryl- oder -Methacrylsäure-Acryl-  
5 amid-sulfonierte Acrylamid-Terpolymere und Alkalimetall-  
oder Erdalkalimetallsalze dieser Polymeren.

Die Wasser absorbierenden Harze werden in Form von Teilchen verwendet. So lange sie in Form von Teilchen, wie  
10 z.B. eines Pulvers oder in Form von Granulat, vorliegen, unterliegen die Teilchengröße und ihre Gestalt keinen speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen ist jedoch eine Teilchengröße von etwa 2,0 bis etwa 0,025 mm (10-600 mesh) bevorzugt.

15 Das erfindungsgemäß in Form eines Pulvers verwendete interne anorganische Material umfaßt beispielsweise Siliciumdioxidpulver, hydratisiertes Aluminiumoxidpulver, hydratisiertes Titanoxidpulver, Anhydride dieser Metalloxide und  
20 pulver von Materialien, die diese Metalloidhydrate oder -anhydride als Hauptkomponenten enthalten. Sie können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Das Kristallsystem des anorganischen Materials ist nicht kritisch. So können beispielsweise im Falle von  
25 Aluminiumoxidpulver die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen in gleicher Weise verwendet werden. Auch kann es sich im Falle von Titanoxid handeln um  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  oder  $TiO_2$ . Außerdem ist im Falle von Hydratpulvern der Hydratationsgrad nicht kritisch. So sind beispielsweise  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ -Pulver,  
30  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ -Pulver und  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ -Pulver in gleicher Weise verwendbar als Aluminiumoxidhydratpulver und das Titandioxidhydratpulver kann sein  $TiO_2 \cdot H_2O$ -Pulver oder  $TiO_2 \cdot 2H_2O$ -Pulver. Beispiele für die obengenannten Pulver von Materialien, welche die Metalloidhydrate oder -anhydride als Hauptkomponenten enthalten, sind beispielsweise  
35 solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes Siliciumdioxid und/oder wasserfreies Siliciumdioxid (nach-

1 stehend als "feines Siliciumdioxid" bezeichnet), wie z.B.  
kolloidales Siliciumdioxid, weißer Kohlenstoff und ultra-  
feines Siliciumdioxid, solche, die hauptsächlich enthalten  
hydratisiertes und/oder wasserfreies Aluminiumoxid, wie  
5 z.B. hydratisiertes plattenförmiges Aluminiumoxid und hy-  
dratisiertes faserförmiges Aluminiumoxid, und solche, die  
hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasser-  
freies Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ. Unter diesen  
inerten anorganischen Pulvern bevorzugt sind feines Sili-  
10 ciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.  
Das anorganische Pulver hat vorzugsweise eine durchschnitt-  
liche Teilchengröße von 0,001 bis 10 µm, insbesondere von  
0,005 bis 1 µm. In jedem Falle ist es bevorzugt, daß das  
anorganische Pulver die Eigenschaft hat, die Dispergierbar-  
keit der Wasser absorbierenden Harzteilchen, die durch die  
15 Wasserabsorption im gequollenen Zustand vorliegen, zu  
verbessern, insbesondere ihr Fließvermögen zu verbessern.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Vernetzungsmitteln  
20 handelt es sich um solche mit 2 oder mehr funktionellen  
Gruppen, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz,  
das modifiziert werden soll, vorhandenen funktionellen  
Gruppe, wie z.B. Carboxylgruppe oder ihrem Salz, Hydroxyl-  
gruppe, Sulfogruppe, Aminogruppe oder dgl., reagieren  
25 können. Es können beliebige derartige Vernetzungsmittel  
ohne jede spezielle Beschränkung verwendet werden. Zu  
solchen Vernetzungsmitteln gehören beispielsweise die  
Glycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze,  
Halogenepoxyverbindungen, Aldehydverbindungen, Isocyanat-  
30 verbindungen und dgl.

Typische Beispiele für die obengenannten Glycidylätherver-  
bindungen sind beispielsweise Ethylen- oder Polyethylen-  
glykoldiglycidyläther, Propylen- oder Polypropylenglykol-  
35 diglycidyläther und Glycerin- oder Polyglycerindiglycidyl-  
äther. Unter ihnen ist der Ethylenglykoldiglycidyläther  
am meisten bevorzugt.

01.02.00

9  
-X-

3503458

- 1 Als obengenannte polyvalente Metallsalze können beispielsweise erwähnt werden Verbindungen, die durch ionische Reaktion mit der funktionellen Gruppe, wie z.B. einer Carboxylgruppe, die in dem Wasser absorbierenden Harz
- 5 vorliegt, Vernetzungen bilden können. Typische Beispiele dafür sind Halogenide, Sulfate und Nitrato von zweiwertigen Metallen (wie Magnesium, Calcium, Barium, Zink) oder dreiwertigen Metallen (wie Aluminium, Eisen) und insbesondere Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen-
- 10 (III)chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Poly(aluminiumchlorid), Eisen(III)nitrat, Calciumnitrat und Aluminiumnitrat.

- Typische Beispiele für die obengenannten Halogenepoxyverbindungen sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epibromhydrin und  $\alpha$ -Methylepichlorhydrin. Typische Beispiele für die Aldehydverbindungen sind beispielsweise Glutaraldehyd und Glyoxal. Typische Beispiele für die Isocyanatverbindungen sind beispielsweise 2,4-Tolyldiisocyanat und
- 20 Hexamethylendiisocyanat.

- Die Vernetzungsmittel können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Vorzugsweise wird ein geeignetes Vernetzungsmittel ausgewählt in Abhängigkeit von der Art des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes. Der Zweck ihrer Verwendung besteht darin, dem Wasser absorbierenden Harz wieder eine vernetzte Struktur zu verleihen, wodurch die Eigenschaften des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes verbessert werden. Unter den obengenannten Vernetzungsmitteln sind Diglycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze und Halogenepoxyverbindungen für diesen Zweck besonders gut geeignet.
- 35 Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus Wasser absorbierenden Harzteilchen, Wasser, einem Pulver aus einem anorganischen Material und einem Vernetzungsmittel bei

1 erhöhter Temperatur gerührt, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser abdestilliert wird. Das Wasser und das Vernetzungsmittel werden von dem Harz absorbiert und die Harzteilchen liegen beim Rühren im halbgequollenen Zustand vor. Auf 100 Gew.-Teile eines zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes werden verwendet 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile eines inerten anorganischen Materialpulvers und 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile Wasser.

10

Wenn die Menge des inerten anorganischen Pulvers weniger als 0,1 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt, führt das Rühren des Harzes im halbgequollenen Zustand leicht zu einer Aggregation der Harzteilchen, so daß kein gleichmäßiges Fortschreiten der Vernetzungsreaktion erzielt wird oder das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion selbst erschwert wird. Auch wenn das anorganische Material in einer Menge von mehr als 30 Gew.-Teilen verwendet wird, ist ein zusätzlicher Effekt kaum zu beobachten und es kann vielmehr eine Tendenz zur Abnahme des Absorptionsvermögens pro Gewichtseinheit des Wasser absorbierenden Harzes auftreten.

Wenn Wasser in einer Menge von weniger als 5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes verwendet wird, weist das durch weitere Vernetzung modifizierte Wasser absorbierende Harz noch eine unbefriedigende Festigkeit und Klebrigkeits des durch die Wasserabsorption gebildeten Gels auf. Wenn die Wassermenge mehr als 65 Gew.-Teile beträgt, tritt eine Aggregation der Harzteilchen in dem halbgequollenen Zustand auf, was zur Klumpenbildung führt, so daß die Vernetzungsreaktion nicht gleichmäßig fortschreitet. Wenn Wasser in einer Menge von 5 bis 65 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-Teilen verwendet wird, kann ein modifiziertes, Wasser absorbierendes Harz mit einem guten Absorptionsvermögen und sowohl mit einer hohen Wasserabsorptionsrate als auch mit einer hohen

01.000.00

M  
-7-

3503458

1 Gelfestigkeit erhalten werden, das durch die Wasserabsorption nicht klebrig wird. Darüber hinaus ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung irgendeines hydrophilen organischen Lösungsmittels wie beim Stand der Technik nicht erforderlich und eine Klumpenbildung als Folge einer Aggregation der gequollenen Harzteilchen kann verhindert werden allein durch die Anwesenheit des inerten anorganischen Pulvers, so daß das Reaktionssystem homogen wird und die Vernetzungsreaktion in einem Zustand, bei dem eine Rührung ganz gut möglich ist, leicht durchgeführt werden kann. Außerdem wird, wie oben angegeben, erfindungsgemäß überhaupt kein organisches Lösungsmittel verwendet und deshalb kann der volumetrische Wirkungsgrad bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes (die Ausbeute pro Volumeneinheit der Apparatur) in starkem Ausmaß erhöht werden. Außerdem sind Stufen zur Abtrennung (Rückgewinnung) und Reinigung des organischen Lösungsmittels nicht erforderlich und dies kann zur Herabsetzung der Kosten bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes beitragen.

Die Menge des Vernetzungsmittels variiert in Abhängigkeit von der Art des Vernetzungsmittels und der Art des zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes, der Wassermenge, der Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem beabsichtigten Zweck des Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren. Im allgemeinen wird das Vernetzungsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis etwa 5,0 %, vorzugsweise von 0,01 bis 1,0 %, bezogen auf das verwendete Wasser absorbierende Harz, verwendet. Im allgemeinen führt die Verwendung einer geringeren Menge an Vernetzungsmittel als 0,005 % zu geringen Modifikationseffekten und wenn die Menge mehr als 5 % beträgt, wird der Vernetzungsgrad so hoch, daß das Absorptionsvermögen abnimmt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Wasser absorbierende Harz wird beispielsweise hergestellt durch Mischen eines

- 1 zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes mit einem Pulver aus einem inerten anorganischen Material, anschließende Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vernetzungsmittels unter Rühren oder alternativ getrennter
- 5 Zugabe eines Vernetzungsmittels und von Wasser unter Rühren, Erhöhen der Temperatur des Reaktionssystems auf einen vorgegebenen Wert, um die Vernetzungsreaktion zu bewirken, und Fortsetzung der Reaktion, während das zugegebene Wasser aus dem System unter üblichem Druck oder
- 10 vermindertem Druck entfernt wird, wobei man das gewünschte Wasser absorbierende Harz erhält.

- Ein anderes Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man ein
- 15 zu modifizierendes, Wasser absorbierendes Harz mit einem Pulver aus einem anorganischen Material mischt, die Mischung auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt, eine wäßrige Lösung eines Vernetzungsmittels (oder getrennt ein Vernetzungsmittel und Wasser) unter Rühren zugibt und
  - 20 dann die Mischung bei einer vorgegebenen Temperatur unter Rühren hält, um die Vernetzung zu bewirken, und trocknet.

- Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren unterliegt die Art der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers
- 25 keinen speziellen Beschränkungen. Es sind beliebige Arten anwendbar, so lange vorgegebene Mengen des Vernetzungsmittels und des Wassers im wesentlichen gleichmäßig den Wasser absorbierenden Harzteilchen zugegeben werden können. Vom industriellen Standpunkt aus betrachtet sind das so-
  - 30 genannte Berieselungsverfahren und das Sprühverfahren bevorzugt.

- Die Art der Durchführung des Rührens während der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers zu den Harzteilchen
- 35 oder während der nachfolgenden Vernetzungsreaktion unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebige Arten angewendet werden, die eine im wesentlichen

01.02.05

73  
-11-

3503458

- 1 gleichmäßige Durchmischung dieser Komponenten ergeben.  
Es können beispielsweise Rührer, pneumatische Rührer, Kneter und Pipeline-Mischer mit verschiedenen Typen und Formen der Rührblätter verwendet werden.
- 5 Die für eine glatte Durchführung der Vernetzungsreaktion geeigneten Temperaturbedingungen variieren in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsmittels, der Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem 10 beabsichtigten Zweck des modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren und können daher nicht spezifisch angegeben werden. Es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Reaktion innerhalb des Temperaturbereiches von 40 bis 150°C durchzuführen.
- 15 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifizierte, Wasser absorbierende Harz weist ein hohes Absorptionsvermögen auf und kann Wasser in einer hohen Absorptionsrate absorbieren. Auch ergibt es ein Gel, das 20 nicht-klebrig ist und eine hohe Gelfestigkeit aufweist. Ferner kann erfindungsgemäß das wie oben angegeben modifizierte, Wasser absorbierende Harz leicht und wirkungsvoll hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es ist vielmehr so, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen gegenüber den nachfolgenden Angaben durchgeführt werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden 30 Erfindung verlassen wird.

Beispiel 1

Ein zerlegbarer 300-ml-3-Hals-Kolben wurde mit 100 g 35 eines Pulvers eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) und 3 g feinteiligem Siliciumdioxid (im Handel er-

- 1 hältlich unter dem Warenzeichen "Aerosil 200", hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha, durchschnittliche Teilchengröße 0,012 µm) beschickt. Das Ganze wurde unter Verwendung eines Rührers gut gerührt und eine
- 5 Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in 25 g Wasser, wurde portionsweise in den Kolben gegeben, während gerührt wurde, bis eine gleichmäßige Dispersion erhalten worden war. Die resultierende Mischung wurde dann etwa 1 h lang auf etwa 120°C erhitzt, um das Polymere zu
- 10 vernetzen, während Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde das restliche Wasser unter verminderterem Druck (etwa 30 mm Hg) etwa 10 min lang abdestilliert, wobei man 95 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.
- 15 Unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren wurden bei dem dabei erhaltenen Wasser absorbierenden Harz das Wasserabsorptionsvermögen, die Wasserabsorptionsrate, die Gelfestigkeit und die Gelklebrigkeits bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen
- 20 mit dem Ergebnis der Beobachtung des Zustands des Wasser absorbierenden Harzes während der Vernetzungsreaktion angegeben.

Wasserabsorptionsvermögen

- 25 In einen 200-ml-Becher wurden 150 g entionisiertes Wasser und 0,12 g des erfindungsgemäß erhaltenen Wasser absorbierenden Harzes gegeben. Nach 30-minütigem Stehenlassen wurde das Harz durch ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 0,074 mm (200 mesh) filtriert und das Abstromwasser
- 30 wurde gewogen und das Absorptionsvermögen wurde unter Anwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = \frac{(\text{Gewicht des zu Beginn zugegebenen Wassers}) - (\text{Gewicht des Abstromwassers})}{(\text{Gewicht des Wasser absorbierenden Harzes})}$$

01.02.66

75  
-12-

3503458

1 Wasserabsorptionsrate

In einen 100-ml-Becher wurden 50 g physiologische Kochsalzlösung (0,9 gew.-%ige wässrige Lösung von Natriumchlorid) und ein Rührstab gegeben. Während des Rührens mit 5 600 UpM auf einem Magnetührer wurden 2,0 g eines Wasserabsorbierenden Harzes zugegeben, wobei eine Gelierung auftrat als Folge der Wasserabsorption und des Aufquellens, was zur Abnahme des Fließvermögens und zum Verschwinden des Wirbels um das Rührzentrum herum führte. Die Zeit 10 von der Zugabe des Harzes bis zum Verschwinden des Wirbels wurde gemessen und als Index für die Wasserabsorptionsrate angegeben.

Gelfestigkeit

15 Es wurde ein Gel gebildet durch Mischen von 60 g physiologischer Kochsalzlösung mit 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes (dieses Gel wird nachstehend als "30-fach-Gel" bezeichnet) und es wurde die Härte des Gels gemessen unter Verwendung eines Neocurdometers, hergestellt von der Firma 20 Iio Denki Kabushiki Kaisha. Unter Härte ist die elastische Kraft beim Bruch des Gels zu verstehen.

Klebrigkeite des Gels

Im allgemeinen besteht die Neigung, daß Materialien, die 25 eine Bruchkraft aufweisen, keine Konsistenz besitzen, während Materialien, die eine Konsistenz besitzen, keine Bruchkraft aufweisen. Daher wurde die Bruchkraft oder Konsistenz des 30-fach-Gels gemessen unter Verwendung des Neocurdometers und die Klebrigkeite des Gels wurde 30 an Hand des gemessenen Wertes abgeschätzt. Der hier verwendete Ausdruck "Bruchkraft" steht für eine Kraft, die erforderlich ist, um den elastischen Körper an der Grenze der Elastizitätskraft zu brechen oder zu zerreißen, und unter dem hier verwendeten Ausdruck "Konsistenz" ist die 35 scheinbare Viskosität zu verstehen, die in Form einer Reibungskraft dem Gelfluß entgegenwirkt.

1 Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 2 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden modifizierte, Wasser absorbierende Harze hergestellt, wobei diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktionssysteme angewendet wurden, und es wurden ihre physikalischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen zerlegbaren 1-l-Drei-Hals-Kolben wurden 100 g eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) gegeben und es wurden 200 g Methanol in den Kolben gegeben und es wurde gründlich gerührt mit einem Rührer, um die Polymerteilchen zu dispergieren. Dem Kolben wurde eine Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in einem Gemisch aus 100 g Methanol und 30 g Wasser, zuge-tropft zur Herstellung einer Aufschlammung. Die Aufschlammung wurde unter Röhren erhitzt, um die Vernetzung des Polymeren zu bewirken, während Methanol und Wasser abdestilliert wurden. Das zurückbleibende Methanol und das zurückbleibende Wasser wurden dann unter verminderter Druck (30 mm Hg) 30 min lang abdestilliert, wobei man 90 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.

30 Das erhaltene modifizierte Wasser, absorbierende Harz wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben zusammen mit dem Zustand des Harzes, der während der Vernetzungsreaktion beobachtet wurde.

35

Vergleichsbeispiele 3, 4 und 6

Die Verfahren des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei

01.02.05

77  
-25-

3503458

1 diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktionssysteme verwendet wurden, es wurden jedoch die gewünschten Produkte nicht erhalten wegen des Auftretens einer Blockierung der Polymerteilchen während der Zugabe  
5 von Wasser oder der Vernetzungsreaktion.

10

15

20

25

30

35

Tabelle

Beisp. 1	wasser absorbiertes Harz	Reaktionssystem (g)			Ausbeute (g)
		anorganisches Pulver	Vernetzungsmittel	Lösungsmittel	
1	Arasorb (100)	Aerosil 200 (3)	EGDG (0.2)	Wasser (25)	95
2	Resin A (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
3	Resin B (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
4	Arasorb (100)	" (3)	" (0.2)	" (10)	96
5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (50)	96
6	" (100)	" (3)	" (0.05)	" (25)	95
7	" (100)	" (3)	" (1.0)	" (25)	96
8	" (100)	" (1)	" (0.2)	" (25)	94
9	" (100)	" (10)	" (0.2)	" (25)	103
10	" (100)	TiO <sub>2</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
11	" (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
12	" (100)	Aerosil 200 (3)	Epichlorohydrin (0.3)	" (25)	95
13	" (100)	" (3)	MgCl <sub>2</sub> (0.6)	" (25)	95
Vergl. Beisp. 1	" (100)	-	EGDG (0.2)	Methanol (300) Wasser (30)	90
2	" (100)	Aerosil 200 (3)	" (0.2)	Methanol (25)	93
3	" (100)	-	" (0.2)	Wasser (25)	-
4	" (100)	Aerosil 200 (20)	" (0.2)	" (120)	-
5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (3)	92
6	" (100)	" (0.5)	" (0.2)	" (25)	-
					3503458

Tabelle - Fortsetzung

Zustand während Wasserabsorptionsreaktion		Physikalische Eigenschaften des Gels		
	Wasserabsorptionsrate (s)	Härte (dyn /cm <sup>2</sup> )	Bruchkraft (dyn /cm <sup>2</sup> )	Konsistenz (dyn /cm <sup>3</sup> )
Beisp. 1	gut	330	0.6	38.32x10 <sup>3</sup>
" 2	"	360	0.8	30.77x10 <sup>3</sup>
" 3	"	310	0.5	41.27x10 <sup>3</sup>
" 4	"	460	0.7	28.61x10 <sup>3</sup>
" 5	"	290	0.4	43.29x10 <sup>3</sup>
" 6	"	620	0.9	25.20x10 <sup>3</sup>
" 7	"	190	0.4	44.02x10 <sup>3</sup>
" 8	"	360	0.6	15.89x10 <sup>4</sup>
" 9	"	300	0.5	31.73x10 <sup>3</sup>
" 10	"	410	0.8	37.31x10 <sup>3</sup>
" 11	"	370	0.6	14.03x10 <sup>4</sup>
" 12	"	460	0.7	30.08x10 <sup>3</sup>
" 13	"	280	0.4	33.72x10 <sup>3</sup>
Vergl. Beisp.	1	350	0.5	10.00x10 <sup>4</sup>
" 2	"	760	0.6	11.71x10 <sup>4</sup>
" 3	Blockierung	-	-	-
" 4	"	-	-	-
" 5	gut	690	0.7	7.53x10 <sup>3</sup>
" 6	Blockierung	-	-	-
				01.02.00
				79
				71
				01.02.00
				3503458

1 Fußnoten zur Tabelle

Arasorb: vernetztes Polyacrylsäure-Kaliumsalz, hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

5 Resin A: im Handel erhältliches vernetztes Stärke-Natriumacrylat-Pfropfcopolymeres

Resin B: vernetztes Acrylamid/Kaliumacrylat/Kalium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat-Terpolymeres in einem Molverhältnis 3/4/3

10 Aerosil 200: feinteiliges Siliciumdioxid, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha

EGDG: Ethylenglykoldiglycidyläther.

Zusätzlich zu den in den Beispielen verwendeten Komponenten

15 können in den Beispielen auch andere Komponenten, wie sie weiter oben in der Beschreibung angegeben sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

20

-----

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.